

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001068119 A**

(43) Date of publication of application: **16.03.01**

(51) Int. Cl.

H01M 4/88
H01M 8/10

(21) Application number: **11242132**

(22) Date of filing: **27.08.99**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **SUGAWARA YASUSHI**
GYOTEN HISAAKI
UCHIDA MAKOTO
YASUMOTO EIICHI
KANBARA TERUHISA
MORITA JUNJI

**(54) POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND
METHOD OF MANUFACTURING ITS
ELECTRODE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate gas diffusion by a porous catalyst layer formed on at least one surface of a polymer electrolyte membrane or on a porous conductive electrode substrate in a pair of electrodes installed on both sides of the polymer electrolyte membrane and having a conductive separator forming a gas supply path.

SOLUTION: The electrode has a porous catalyst layer

formed on at least one surface of the polymer electrolyte membrane or on the porous conductive electrode substrate. Since many fine pores are present in the porous catalyst layer, an electrode reaction area is enlarged, and diffusion of gas is facilitated. The porous catalyst layer is directly formed on the polymer electrolyte membrane or on the porous conductive electrode substrate by atomizing ink dispersed with catalyst particles. As the method of atomizing for ink, a spray coating method is desirable. Ink can contain an electrolyte, a water repellent agent and the like together.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68119

(P2001-68119A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

| (51) IntCl. ⁷ | 識別記号 | P1 | 分類記号 |
|--------------------------|------|-------------------|----------------|
| H01M 4/88 8/10 | | H01M 4/88 8/10 | 5H018 5H026 |

| | | | |
|-------------------------|------------------------|----------|---|
| 審査請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁) | | | |
| (21) 出願番号 | 特願平11-242132 | (71) 出願人 | 000005321 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1008番地 |
| (22) 出願日 | 平成11年8月27日 (1999.8.27) | (72) 発明者 | 菅原 晴 大阪府門真市大字門真1008番地 松下電器産業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 行天 久朗 大阪府門真市大字門真1008番地 松下電器産業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100072431 弁理士 石井 和郎 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造法

(57) 【要約】

【課題】 電極反応面積が大きく、ガスの拡散が容易である高性能な電極を備えた高分子電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガス供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に形成された多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガス供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に形成された多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガス供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材上に形成され、前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 多孔質触媒層が、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより形成されている請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項4】 触媒粒子を分散させたインクが、貴金属を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質とフッ素系樹脂で撥水処理をした炭素微粉末とを含有する請求項3記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項5】 触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより多孔質触媒層を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子電解質型燃料電池の電極として、一般に、貴金属を担持した炭素微粉末を多孔質導電性電極基材上に配したものが用いられる。これらの電極は、貴金属を担持した炭素微粉末をイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を用いてインク化し、これをスクリーン印刷法や転写法を用いて基材上に配することによって形成されるのが一般的である。これとは別に電極触媒粉末をスラリー化して、樹脂製のシート上にドクターブレード法等を用いて配し、電極をシート化して用いる方法もある。

【0003】 これらの電極では、電極内でのガス拡散が妨げられないように、予めインク中に造孔材を加え、電極形成後、焼成してマイクロな細孔を電極内に形成させるなどの対策がとられている。さらに、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を担持した炭素粉末等をインク中に混合して、電極の撥水性を高める方法がとられることが多い。また、電極と高分子電解質膜との接合体として、このようにして作製された電極と高分子電解質膜とをホットプレスなどの方法で接合したものが用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来の電極は、電極形成後、造孔材を取り去る必要がある。しかし、造孔材を取り去るためには、形成した電極を一度焼成する必要があるは発明することが必要となり、電極の製造工程がより複雑になる。

【0005】 また、本来触媒層は高分子電解質膜に直接散布することが、電極反応面積の拡大の観点から有効である。しかし、高分子電解質膜上に電極を印刷法等により形成することは、高分子電解質膜の膨潤性、膜のチャック性の観点から非常に難しい。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガス供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に形成された多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池に関する。また、本発明は、高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガス供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材上に形成され、前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池に関する。

【0007】 前記多孔質触媒層は、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより形成されていることが好ましい。特に、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上にスプレー散布して形成されていることが好ましい。

【0008】 前記触媒粒子を分散させたインクは、貴金属を担持した炭素微粉末、炭素微粉末と高分子電解質と、または炭素微粉末と高分子電解質とフッ素系樹脂で撥水処理をした炭素微粉末とを含有することが好ましい。

【0009】 また、本発明は、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより多孔質触媒層を形成する工程、好ましくは前記インクをスプレー散布して多孔質触媒層を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の高分子電解質型燃料電池の電極は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面または多孔質導電性電極基材上に形成された多孔質触媒層を具備する。前記多孔質触媒層中には、従来の電極が有する触媒層に比べ、多くの微細な孔が存在する。このため、電極反応面積が拡大され、ガスの拡散が容易となる。微細な孔の好ましい平均径は0.04~1μmであり、触媒層の好ましい比容積は0.04cm³/g以上、好ましくは0.06cm³/g以上である。

【0011】 前記多孔質触媒層は、触媒粒子を分散させ

3

たインクを微粒子化して吹き付けることにより、高分子電解質膜上に多孔質触媒基板上に直接形成されること好ましい。このときインクを平均粒子径10〜50μmに微粒子化して被付面に付着させることが好ましい。

【0012】インクを微粒子化する好ましい方法としては、インクを高分子電解質膜または多孔質触媒電極基板上にスプレー塗布する方法が挙げられる。前記工程では、例えばスプレーノズルから触媒粒子を分散させたインクが任意の圧力で噴射される。噴射されたインクは、微粒子化されているため、多孔質触媒膜または多孔質電極基板上にインクが付着する前に溶剤の大部分が蒸発する。そのため、被付面上に触媒粒子が堆積するように付着して多孔質触媒膜が形成される。また、高分子電解質膜を溶剤で溶解させることが可能な電解質膜上に多孔質触媒膜を形成することなく直接高分子電解質膜と多孔質触媒膜との接合性を強くすることが可能である。

【0013】スプレー塗布の条件は、溶剤の種類などによって異なるため一概にはいえないが、好適な条件は、ノズル径0.5〜2mm、霧化圧力(ノズルからの噴射圧力)0.5〜3kgf/cm²、ノズル高さ(被付面とノズルとの距離)5〜30cmである。また、前記工程に用いられるインク中の触媒粒子(数種の触媒粒子とインクとに混合されている高分子電解質など)が凝縮してインクの好ましい平均粒子径は1〜10μmであり、インク中の触媒粒子の好ましい含有率は1〜7重量%、固形分の好ましい含有率は5〜20重量%である。また、インクの粘度は50P以下が好ましい。

【0014】触媒粒子としては、例えば貴金属を担持した炭素微粉末が好ましく用いられる。触媒粒子を分散させたインクには、触媒粒子の他に、高分子電解質、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末、撥水剤、高分子電解質などを一緒に含有させることもできる。

【0015】溶剤としては、例えばブタノール、エトキシエタノール、ベンチルアルコール、酢酸ブチルなどが好ましく用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、噴射により気化し易い点などから、特にブタノール、酢酸ブチルが好ましい。

【0016】高分子電解質膜としては、Du Pont社製のNafion膜に代表されるパーフルオロスルホン樹脂、ヘキスト社製の炭化水素系膜などが好ましく用いられ、多孔質電極電極基材としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボン-PTFE複合シート(カーボンとPTFEを物理的または化学的にシートの形態で混合して用いられ、撥水剤としては、PTFEなどのフッ素樹脂が好ましく用いられる。

【0017】本発明に用いられる各電極にガスを提供す

4

る流路を形成した導電性セパレータとしては、電極面に沿ってガスを供給できるものであれば従来から一般に用いられているものを特に限定なく用いることができる。また、前記電極とセパレータとを積層して得られる高分子電解質型燃料電池の形状等にも特に限定はない。

【0018】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0019】《実施例1》25重量%白金担持カーボン粉末(平均粒子径100〜500nm)20g、Nafion溶液(樹脂成分5重量%、米国アルドリッチ社製)225g、溶剤としてブタノール250gおよび市販の界面活性剤(日本サファクタン工業製のNP-10)数滴からなる混合物を、ボールミル法により混合し、触媒粒子を分散させたインクを調整した。得られたインクを図1に示すようなスプレー塗工装置を用いて高分子電解質膜であるNafion膜(Du Pont製のNafion112)に、ノズル径0.5〜2mm、霧化圧力0.5〜3kgf/cm²、ノズル高さ5〜30cmの条件でインクが平均粒子径10〜50μmに微粒子化されるようにスプレー塗布して多孔質触媒膜を形成し、高分子電解質膜の一方の面にも同様に多孔質触媒膜を形成した。

【0020】図1中、容器1にはインクが入られ、脱泡処理にて常時脱泡される。容器1中のインクはポンプ2によりスプレーノズル3に圧入される。スプレーノズル3から噴射されたインクは容器1に循環回収される。スプレーノズル3は2個のアクチュエーターにより任意の速度で2次元的に走査することが可能である。高分子電解質膜4の上には60mm角にカットされたマスキング用の枠5が配置されており、この上をスプレーノズル3がインクを微粒子化しながら移動する。

【0021】図面に多孔質触媒膜を形成した高分子電解質膜を、予めND-1溶媒(ダイキン工業製のフッ素樹脂系撥水剤の分散液)中に浸漬後乾燥する撥水処理を施し、形成された触媒膜と同サイズにカットした膜厚360μmのカーボンペーパー(東レ製)で挟み、これを単電池用の電流-電圧特性測定装置にセットし、単電池を構成した。前記単電池の燃料室に水素ガスを、空気室に空気を流し、電池温度を80℃、燃料利用率を90%、空気利用率を30%に設定し、水素ガスは75℃、空気は65℃の露点になるようにガスを加湿した。得られた電池の電流-電圧特性を図2に示す。

【0022】《比較例1》実施例1で用いたのと同じインクを用いて従来から一般に行われているスクリーン印刷法により触媒膜を形成した。スクリーン印刷法を用いる場合、高分子電解質膜上に印刷することは困難であるため、従来通り、前記と同じ撥水処理を施したカーボンペーパー上にインクを印刷して電極を作成した。ここで

5

極を80℃で充分に乾燥させて溶剤を取り除いた後、2枚の電極で高分子電解質膜を挟み、実施例1と同様の単電池を構成し、同様の操作を行った。得られた電池の電流-電圧特性を図2に示す。

【0023】《実施例2》高分子電解質膜の代わりに撥水処理を施したカーボンペーパー上にインクをスプレー塗布して多孔質触媒膜を形成したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた電池の電流-電圧特性を、比較例1の結果とともに図3に示す。

【0024】図2および図3は、本発明に係る多孔質触媒膜を用いた電極の特性の特性図、スクリーン印刷法により作成した電極を用いた電池よりも優れていることを示している。

【0025】実施例2で得られた電極の断面および比較例1で得られた電極の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、前者の電極では、ガスの拡散が容易に行える微細な孔が触媒膜全体に形成されていることが確認された。一方、後者の電極では、カーボンペーパー上に触媒膜が緻密に形成されており、微細な孔が少なく、しかも電極全体に均一に形成されていないことが分かった。図4にカーボンペーパー上にスプレー塗布により形成された多孔質触媒膜の断面の模式図を、図5にカーボンペーパー上にスクリーン印刷法により形成された触媒膜の断面の模式図を示す。

【0026】図4および図5中、13は微細な孔、14は触媒膜、15はカーボンペーパーを指す。インクを微粒子化して電極を作成した場合、図4に示すように、触媒膜中にガスの拡散が容易に行える微細な孔13が電極全体に形成されており、電極構造としては最良である。これに対し、スクリーン印刷法により電極を作成した場合には、図5に示すように、触媒膜がカーボンペーパー上に緻密に形成されており、微細な孔13が少なく、電極全体に形成されていない。これらのことは、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上あるいはカーボンペーパー上にスプレー塗布して作成した電極は、従来のスクリーン印刷法により作成した電極に比べて構造的にも性能的にも優れていることを示している。*

・【0027】

【発明の効果】本発明の高分子電解質型燃料電池の電極が具備する多孔質触媒膜中には、従来の電極が有する触媒膜に比べ、多くの微細な孔が存在するため、電極反応面積が拡大され、ガスの拡散が容易となる。特に、触媒粒子を含有するインクを高分子電解質膜または多孔質電極電極基材にスプレー塗布する場合には、高分子電解質あるいは多孔質電極電極基材にインクが付着する前にインク中の溶剤の大部分が蒸発しやすい。したがって、微粒子が広がり、多孔質触媒電極が形成され、ガス拡散性の高い電極を得ることができる。また、溶剤の大部分が蒸発するため、高分子電解質膜を膨潤させることがなく、高分子電解質膜と触媒膜との接合性が強くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子電解質型燃料電池用電極を製造する際に用いるスプレー塗工装置の一例を示す概念図である。

【図2】実施例1および比較例1で製造した単電池の電流-電圧特性を示す図である。

【図3】実施例2および比較例1で製造した単電池の電流-電圧特性を示す図である。

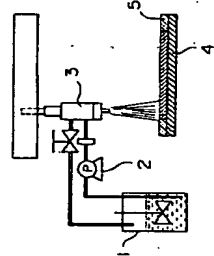
【図4】カーボンペーパー上にスプレー塗布により形成された多孔質触媒膜の断面の模式図である。

【図5】カーボンペーパー上にスクリーン印刷法により形成された触媒膜の断面の模式図である。

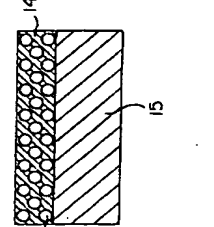
【符号の説明】

- 1 容器
- 2 ポンプ
- 3 スプレーノズル
- 4 高分子電解質膜
- 5 マスキング用の枠
- 13 孔
- 14 触媒膜
- 15 カーボンペーパー

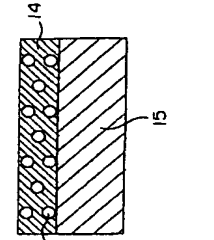
【図1】



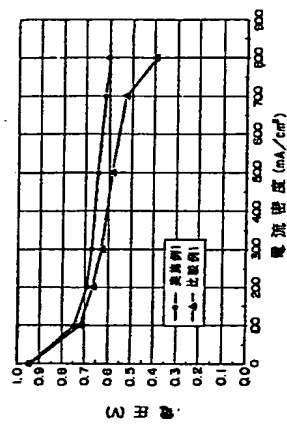
【図4】



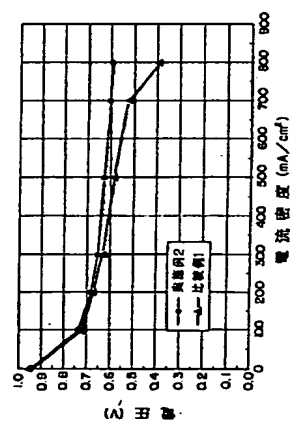
【図5】



[図2]



[図3]



フロントページの続き

- | | | | |
|----------|-----------------------|----------|--------------------------------|
| (72) 発明者 | 内田 誠 | (72) 発明者 | 森田 純司 |
| | 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 | | 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 |
| | 産業株式会社内 | | 産業株式会社内 |
| (72) 発明者 | 安本 栄一 | Fターム(参考) | 5H018 AA06 AS01 BB01 BB05 BB08 |
| | 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 | | BB12 CC06 DD01 DD06 DD08 |
| | 産業株式会社内 | | EE03 EE05 EE17 EE19 |
| (72) 発明者 | 神原 輝彦 | | 5H026 AA06 CC01 CX01 CX04 EE02 |
| | 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 | | EE05 EE18 EE19 |
| | 産業株式会社内 | | |